

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

**2 340 927**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 77 04012**

(54) Nouveaux dérivés de chloral, leur procédé de préparation et leur application comme fongicides.

(51) Classification internationale (Int. Cl.?). C 07 C 103/30; A 01 N 9/20; C 07 C 127/00.

(22) Date de dépôt ..... 11 février 1977, à 16 h 6 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 12 février 1976, n. 5.515/1976 au nom de la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 36 du 9-9-1977.

(71) Déposant : Société dite : FISONS LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.

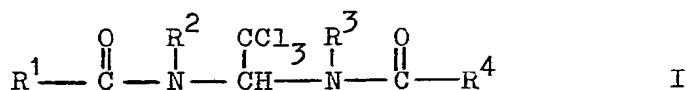
(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

La présente invention concerne des dérivés de chloral.

L'invention offre un procédé de lutte contre des champignons en un lieu infesté par des champignons ou susceptible de l'être, procédé qui consiste à appliquer à ce lieu une quantité 5 à effet fongicide d'un composé qui est un dérivé de chloral de formule :



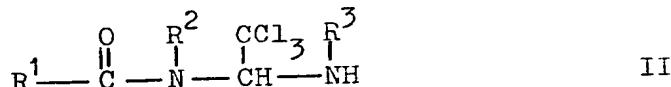
ou un sel de ce dérivé,

- 10 (formule dans laquelle  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^4$ , qui sont identiques ou différents, représentent chacun de l'hydrogène ; un groupe alkyle ayant jusqu'à 9 atomes de carbone (de préférence jusqu'à 6 atomes de carbone, par exemple méthyle), éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, 15 nitro, hydroxy et cyano ; un groupe alcényle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone (par exemple allyle), éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un groupe alcyne ayant jusqu'à 4 atomes de carbone (par exemple propargyle) éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un groupe cyclo- 20 alkyle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_7$  (par exemple cyclohexyle) ; un groupe aryle (de préférence phényle) éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro, alkoxy en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  (par exemple méthoxy) et alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  (par exemple méthyle ou tertiobutyle) éventuellement substitués 25 par un ou plusieurs atomes d'halogènes, un radical hétérocyclique (de préférence furyle) éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des halogènes, des groupes alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  et le groupe nitro ; ou un groupe amino éventuellement substitué par un ou deux substituants choisis entre des 30 radicaux alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$  (de préférence méthyle) et phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des halogènes et des radicaux nitro et alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  (par exemple méthyle), portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno, et 35  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  qui sont identiques ou différents, représentent chacun de l'hydrogène ; un groupe alkyle ayant jusqu'à 9 atomes de car-

bone (de préférence jusqu'à 6 atomes de carbone, par exemple méthyle), éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des halogènes et des radicaux nitro, hydroxy et cyano ; un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub> (par exemple cyclohexyle) ; 5 un groupe alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> (par exemple allyle) portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno ; un groupe alcyne en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> (par exemple propargyle), portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno ; ou un groupe aryle (de préférence phényle) portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des halogènes et des radicaux nitro, alkoxy 10 en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> (par exemple méthoxy) et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> (par exemple méthyle), éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes.

L'invention concerne également une composition fongicide contenant le composé défini ci-dessus, habituellement 0,01 15 à 80 % de ce composé, notamment une composition fongicide contenant ledit composé en association avec au moins une matière choisie entre des supports solides, des supports liquides qui sont des hydrocarbures de point d'ébullition compris entre 130 et 270°C, 20 des agents tensio-actifs et d'autres pesticides.

L'invention concerne également un procédé de préparation du composé de formule I, procédé qui consiste à acyler une amine de formule :



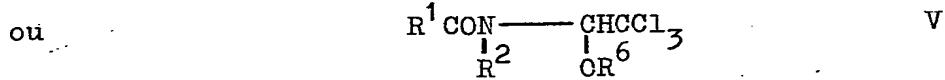
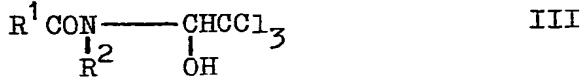
ou un sel de cette amine (pouvant être formé avec des bases alcalines telles qu'un métal alcalin, par exemple un sel de sodium, ou avec des acides tels que l'acide chlorhydrique, par exemple un chlorhydrate), 25

(formule dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ont les mêmes définitions que pour la formule I) avec un chlorure ou un anhydride d'acide de formule R<sup>4</sup>COCl ou (R<sup>4</sup>CO)<sub>2</sub>O où R<sup>4</sup> a la définition donnée dans la formule I.

L'invention concerne également un procédé de préparation du composé de formule I (dans laquelle R<sup>4</sup> représente un groupe NHR<sup>5</sup> où R<sup>5</sup> est un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou un radical phényle 30

éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes), procédé qui consiste à faire réagir une amine de formule II ou 5 un sel de cette amine avec un isocyanate de formule R<sup>5</sup>NCO dans laquelle R<sup>5</sup> a la définition donnée ci-dessus.

L'invention concerne en outre un procédé de préparation du composé de formule I, procédé qui consiste à faire réagir un amide de formule R<sup>4</sup>CONHR<sup>3</sup> ou un sel de cet amide, de préférence un sel de métal alcalin tel que le sel de sodium (formule 10 dans laquelle R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> ont les définitions données pour la formule I), avec un dérivé amido de formule :



dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ont les définitions données à propos de 20 la formule I et R<sup>6</sup> est un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>.

La plupart des composés de formule I sont nouveaux et ces composés nouveaux entrent dans le cadre de la présente invention.

Un groupe de nouveaux composés comprend les composés 25 de formule I, à l'exclusion des composés dans lesquels R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représentent chacun un atome d'hydrogène tandis que R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> (a) représentent chacun un groupe CH<sub>2</sub>F- ou (b) sont différents et l'un d'eux représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant jusqu'à 9 atomes de carbone, portant éventuellement un ou plusieurs 30 substituants choisis entre un halogène et un groupe nitro ; un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub> ; ou un groupe aryle portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno et nitro, et l'autre des symboles R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> représente 35 un radical alkyle ayant jusqu'à 9 atomes de carbone, portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des

halogènes et le radical nitro ; un groupe alcényle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub> ; ou un groupe aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des halogènes et le radical nitro;

Un groupe avantageux des nouveaux composés comprend les composés de formule I dans laquelle l'un des symboles R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ou chacun d'eux représente un radical alkyle ayant jusqu'à 9 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro, hydroxy et cyano ; un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub> ; un groupe alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un groupe alcynyle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; ou un groupe aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro, alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno.

Un autre groupe avantageux des nouveaux composés comprend les composés de formule I dans laquelle l'un des symboles R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> ou chacun d'eux représente un radical alcynyle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un radical hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des halogènes, des radicaux alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et le radical nitro ; ou un groupe amino éventuellement substitué par un ou deux substituants choisis entre des radicaux alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et phényle éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, portant éventuellement un ou plusieurs atomes d'halogènes.

Un autre groupe avantageux de nouveaux composés comprend les composés de formule I dans laquelle l'un des symboles R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> représente un groupe CH<sub>3</sub>- , CF<sub>3</sub>- , CH<sub>2</sub>Cl ou CH<sub>3</sub>NH- et l'autre représente un atome d'hydrogène, un radical trichlorométhyle, un radical hétérocyclique ou phényle éventuellement

substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro, alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes.

Dans ce groupe, on préfère notamment les composés dans lesquels l'un des symboles R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> représente un groupe CF<sub>3</sub>- ou CH<sub>2</sub>Cl- et l'autre représente un groupe trichlorométhyle ou phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro, alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes.

Le groupe de composés de formule I dans laquelle l'un ou chacun des symboles R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> représente un radical trifluorométhyle, est aussi un groupe de composés nouveaux.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation des composés nouveaux, procédé qui consiste à faire réagir un dérivé amido de formule III avec un nitrile de formule R<sup>4</sup>CN dans laquelle R<sup>4</sup> a la définition donnée dans la formule I.

L'invention concerne également un procédé de préparation des composés nouveaux dans la formule desquels R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> sont identiques mais désignent autre chose que de l'hydrogène, procédé qui consiste à faire réagir du chloral avec un nitrile de formule R<sup>4</sup>CN dans laquelle R<sup>4</sup> a la définition donnée dans la formule I.

Les composés de l'invention déploient une activité remarquable comme fongicides, c'est-à-dire dans la lutte contre des champignons, et cette activité est d'un type spécial et inhabituel. Comme on le démontrera dans les exemples, les composés de l'invention peuvent protéger des plantes des effets nuisibles produits par un champignon même lorsque la croissance mycélienne du champignon n'est pas remarquablement limitée. Ceci est très surprenant ; de nombreux essais classiques de sélection fongicide, dans lesquels l'aptitude des composés à détruire les champignons a été éprouvée, auraient bien pu faire rejeter les composés de l'invention comme étant apparemment sans valeur commerciale contre les champignons.

Les composés de l'invention peuvent être des sels

du dérivé de chloral et ces sels peuvent être préparés par des opérations classiques. Des sels formés avec des bases alcalines, par exemple des sels d'ammonium, de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux ou d'un autre métal, tels que les sels de sodium, peuvent être préparés par réaction du dérivé avec des bases alcalines, par exemple des hydroxydes de métaux alcalins tels que l'hydroxyde de sodium. Des sels formés avec des acides, par exemple les chlorhydrates, peuvent être préparés par réaction du dérivé avec des acides tels que le gaz chlorhydrique.

Lorsqu'un symbole dans la formule I implique un radical alkyle substitué, le radical alkyle est habituellement substitué par un, deux ou trois substituants ; lorsqu'il y a plus d'un substituant, les substituants sont de préférence identiques et ce sont notamment des halogènes. Les radicaux alkyle substitués que l'on préfère sont les radicaux alkyle substitués par un halogène, par exemple  $\text{CH}_2\text{Cl}-$ ,  $\text{CF}_3-$  ou  $\text{CCl}_3-$ .

Toutefois, en raison des problèmes de toxicité envers les mammifères associés avec l'emploi de l'acide monofluoracétique et de ses dérivés, il est préférable que  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^4$  soient autre chose qu'un groupe  $\text{CH}_2\text{F}-$ .

Lorsqu'un symbole dans la formule I implique un radical alcényle ou alcynyle substitué, ce radical est habituellement monosubstitué avec un halogène tel que le chlore.

Tout halogène (c'est-à-dire fluor, chlore, brome ou iodé) inclus dans les symboles est de préférence le fluor, le chlore ou le brome.

Lorsqu'un symbole implique un groupe aryle substitué, ce groupe aryle porte habituellement un ou deux substituants ; lorsqu'il y a plus d'un substituant, ces substituants sont de préférence identiques et sont un halogène. Les groupes aryle substitués que l'on préfère sont les groupes phényle portant un substituant méthyle, tertiobutyle, nitro, chloro, bromo ou trichlorométhyle, ou disubstitués avec du chlore.

Le radical hétérocyclique que  $\text{R}^1$  ou  $\text{R}^4$  peut représenter est habituellement un noyau pentagonal ou hexagonal ayant 4 ou 5 atomes de carbone et 1 ou 2 hétéroatomes choisis entre des atomes

d'azote, d'oxygène et de soufre, le radical hétérocyclique étant attaché par l'un des atomes de carbone.

Lorsque le radical hétérocyclique est substitué, il porte habituellement, un, deux ou trois substituants.

5 Des composés particulièrement actifs comprennent ceux dont les dérivés de chloral sont identifiés spécifiquement dans les exemples. Tous sont des composés nouveaux. On préfère notamment les composés suivants :

10 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)-éthane ;  
1,1,1-trichloro-2-(furanne-2-carboxamido)-2-(chloracétamido)-éthane ;

1,1,1-trichloro-2-formamido-2-(3-méthyluréido)-éthane ;  
1,1,1-trichloro-2-(trifluoracétamido)-2-(trichlor-

acétamido)-éthane ; ou

15 1,1,1-trichloro-2-formamido-2-(N-méthylacétamido)-éthane ;

ainsi que leurs sels, notamment les deux premiers composés et leurs sels.

Les composés de l'invention sont avantageusement pré-  
20 parés à la pression ambiante. Bien qu'une matière première puisse être un sel, il est préférable d'utiliser la forme non saline.

L'acylation de l'amine de formule II ou de son sel est habituellement effectuée dans un solvant inerte tel que l'acétone. La réaction est avantageusement conduite à une température de -5 à 150°C. Lorsque l'agent acylant est le chlorure d'acide de formule R<sup>4</sup>COCl, la réaction est de préférence conduite en présence d'une base telle que la triéthylamine.

La réaction de l'amine de formule II ou de son sel avec l'isocyanate de formule R<sup>5</sup>NCO est aussi habituellement conduite dans un solvant inerte tel que l'acétone. La réaction est avantageusement conduite à une température de -5 à 150°C. On la conduit de préférence en présence d'une base telle que la triéthylamine.

35 La réaction de l'amide de formule R<sup>4</sup>CONHR<sup>3</sup> ou d'un sel de cet amide avec un dérivé amido de formule III, IV ou V peut être conduite en présence ou en l'absence d'un solvant inerte

tel que l'acétone. La réaction est avantageusement conduite entre -40 et 250°C, par exemple entre 20 et 150°C. On préfère chauffer lorsque le dérivé amido répond à la formule III ou V.

Les composés de l'invention peuvent aussi être préparés 5 par la réaction d'un dérivé amido de formule III avec un nitrile de formule R<sup>4</sup>CN. Cette réaction est avantageusement conduite en solution acide, notamment dans l'acide sulfurique, par exemple à 65-100 % en poids. La réaction peut par exemple être conduite à une température de 0 à 100 et de préférence de 0 à 50°C.

10 Les composés dans lesquels R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> sont identiques (mais représentent autre chose que de l'hydrogène) peuvent aussi être préparés par réaction de chloral avec un nitrile de formule R<sup>4</sup>CN. La réaction peut être conduite en présence ou en l'absence d'un solvant inerte. Un chauffage peut être avantageux pour dé- 15 clencher la réaction. Celle-ci est habituellement conduite à une température de 20 à 100°C.

Les composés de l'invention sont habituellement utilisés sous la forme de compositions contenant les composés actifs. Ordinairement, des compositions sont initialement produites sous 20 la forme de concentrés, contenant par exemple 5 à 80 %, notamment 10 à 80 % de composé actif, et ces concentrés sont dilués avec de l'eau ou avec un hydrocarbure, habituellement de l'eau, en vue de l'application, par exemple de manière que la concentration en composé actif soit comprise entre 0,01 et 0,5 %. Les 25 parties, les proportions et les pourcentages indiqués dans le présent mémoire sont exprimés en poids, sauf spécification contraire. La composition fongicide de l'invention peut toutefois être un milieu de développement des plantes, notamment un milieu à base de tourbe, renfermant le composé actif habituellement en une quantité de 10 à 1000 g par m<sup>3</sup>.

30 Les compositions de l'invention contiennent normalement un support et/ou un agent tensio-actif. Les concentrés renferment habituellement un agent tensio-actif qui y est distribué uniformément. L'agent tensio-actif constitue habituellement au moins 1 %, par exemple au moins 2 % du concentré.

35 Le support peut être un liquide, par exemple l'eau

(il peut s'agir de l'eau utilisée pour diluer un concentré en vue de son application). Si l'eau est utilisée comme support dans un concentré, un solvant organique peut aussi être présent comme véhicule, bien qu'on n'en utilise ordinairement pas. Un agent tensio-actif peut avantageusement être présent. Dans une forme de réalisation, le composé est broyé avec de l'eau contenant un agent mouillant et un agent de mise en suspension, ordinairement dans un broyeur à billes équipé d'un agitateur et contenant des corps de broyage tels que des billes de stéatite, en particules de préférence inférieures à 5 microns, pour former un concentré en suspension apte à s'écouler.

Le support peut être un liquide autre que l'eau, par exemple un solvant organique, habituellement un solvant non miscible à l'eau, tel qu'un hydrocarbure qui bout dans la gamme de 130 à 270°C, et dans lequel les composés sont dissous ou en suspension. Un concentré contenant un solvant organique contient aussi avantageusement un agent tensio-actif, en sorte que ce concentré se comporte comme une huile auto-émulsifiable par mélange avec l'eau. Dans un procédé particulier, un concentré émulsifiable est produit en agitant ensemble, de préférence à chaud pour faciliter la dissolution, le composé, un ou plusieurs émulsiants et un solvant non miscible à l'eau pour former une solution, et en filtrant ou en centrifugeant habituellement pour enlever les impuretés insolubles.

La composition peut être sous la forme d'une composition en aérosol contenant un gaz propulseur, qui est habituellement un alcane polyhalogéné tel que le dichlorodifluorométhane, et contenant aussi ordinairement un solvant.

Le support est de préférence une matière solide qui peut être finement divisée. Des exemples de matières solides convenables comprennent la tourbe, des engrains, des argiles, le sable, le calcaire, le mica, la chaux, l'attapulgite, la diatomite, la perlite et la sépiolite, et des supports solides synthétiques tels que des silices, des silicates et des lignosulfonates.

Des poudres mouillables se dispersant rapidement dans l'eau peuvent être formées en mélangeant le composé en particules

avec un support également en particules ou en appliquant le composé fondu par pulvérisation sur le support en particules, en incorporant un agent mouillant et un agent dispersif et en procédant à un broyage ou à une pulvérisation de tout le mélange par l'énergie d'un fluide, pour obtenir des particules suffisamment petites pour que la poudre mouillable utilisée puisse former la suspension désirée.

Des granulés peuvent être formés en imprégnant un support absorbant sous la forme de granulés avec une solution du composé puis en chassant le solvant par évaporation, ou bien en enrobant un support non absorbant en granulés d'abord avec un adhésif, puis avec le composé et de préférence, finalement avec un agent de fluence.

Le support peut être un engrais.

L'expression "agent tensio-actif" est utilisée au sens large pour désigner des matières diverses appelées agents émulsifiants, agents dispersifs et agents mouillants. Ces agents sont bien connus dans la pratique.

Les agents tensio-actifs utilisés peuvent consister en des agents tensio-actifs anionogènes tels que des savons, des esters gras d'acide sulfurique tels que le dodécylsulfate de sodium, l'octadécylsulfate de sodium et le cétylsulfate de sodium, des sulfonates aromatiques gras tels que des alkylbenzènesulfonates ou des butylnaphthalènesulfonates, des sulfonates gras plus complexes tels que l'amide obtenu par condensation de l'acide oléique et de la N-méthyltaurine ou le sulfonate de sodium du dioctylsuccinate.

Les agents tensio-actifs peuvent aussi consister en agents tensio-actifs non ionogènes tels que des produits de condensation d'acides gras, d'alcools gras et de phénols à substituants gras avec l'oxyde d'éthylène, ou des esters et éthers gras de sucres ou de polyols, ou bien les produits obtenus à partir de ces derniers par condensation avec l'oxyde d'éthylène, ou encore les produits appelés copolymères séquencés des oxydes d'éthylène et de propylène.

Les agents tensio-actifs peuvent aussi consister en

agents tensio-actifs cationogènes, par exemple le bromure de cétyltriméthylammonium.

Des agents tensio-actifs avantageux comprennent des sulfates alkyliques gras, des sulfonates alkylaryliques, des éthoxylates alkyliques gras, des esters sulfuriques d'éthoxylates alkyliques gras, des sulfosuccinates dialkyliques, des sels de lignosulfonates, des produits sulfonés de condensation du naphtalène et du formaldéhyde et des produits sulfonés de condensation de l'urée et du formaldéhyde.

Les composés de l'invention peuvent être utilisés à la suite d'un autre pesticide ou en mélange avec un autre pesticide, notamment un insecticide et/ou un autre fongicide, en particulier un fongicide dont le champ d'action, sur le lieu particulier qui est traité, est complémentaire au lieu d'être similaire. Par exemple, pour la lutte fongicide dans une culture, le composé de l'invention peut être utilisé pour combattre les diverses espèces fongiques contre lesquelles il exerce une bonne activité et on peut utiliser un autre fongicide qui déploie une bonne activité contre d'autres espèces fongiques auxquelles la plante cultivée est sensible.

Des mélanges avec d'autres fongicides sont particulièrement intéressants.

Les composés de l'invention sont particulièrement utiles contre des phycomycètes, notamment ceux qui survivent dans le sol et qui attaquent les racines et les tiges des plantes. De bons résultats ont été obtenus dans la lutte contre des espèces des genres Pythium et Phytophthora, par exemple contre Pythium ultimum. Les composés peuvent être utilisés en association avec des fongicides qui déploient une bonne activité contre d'autres groupes, par exemple des espèces du genre Rhizoctonia (notamment pour la désinfection des graines dans le cas du cotonnier).

Les composés de l'invention sont particulièrement intéressants à utiliser comme agents de désinfection des semences et on peut les utiliser avec d'autres fongicides de désinfection des semences.

Les composés de l'invention sont aussi intéressants à utiliser pour le traitement du sol dans lequel des plantes se développent, par exemple des plantes d'ornement, au stade de formation des plantules et on peut les utiliser en association avec 5 d'autres fongicides qui agissent à ce moment.

Les composés peuvent être utilisés en mélange ou en série avec des fongicides du type de dithiocarbamates, la drazoxolone (4-[2-chlorophénylhydrazino]-3-méthyl-5-isoxazolone), l'étridiazole (5-éthoxy-3-trichlorométhyl-1,2,4-thiadiazole) 10 ou le fénaminosulf (4-diméthylaminobenzènediazosulfonate de sodium).

Les applications en mélange ou en série sont effectuées de préférence avec le bénomyle (1-[butylcarbamoyl]-benzimidazol-2-ylcarbamate de méthyle), le carbendazim (benzimidazol-2-ylcarbamate de méthyle), le thiophanate (méthyl-(1,2-di-[3-15 méthoxycarbonyl-2-thiouréido]benzène)), le thiabendazole (2-[thiazol-4-yl]benzimidazole), l'oxycarboxine (4,4-dioxyde de 2,3-dihydro-6-méthyl-5-phénylcarbamoyl-1,4-oxathiine), l'éthirimol (5-butyl-2-éthylamino-4-hydroxy-6-méthylpyrimidine), le tridemorph (2,6-diméthyl-4-tridécylmorpholine), le daconil (tétrachloro-20 isophtalonitrile), l'acétate phénylmercurique, le soufre, le prothiocarb (N-(3-diméthylaminopropyl)thiocarbamate de S-éthyle) ou un sel de ce composé, par exemple le chlorhydrate, le triadimefon (1-[4-chlorophénoxy]-3,3-diméthyl-1-[1,2,4-triazol-1-yl]-2-butanone) ou le quintozène (pentachloronitrobenzène). Par 25 exemple, on peut utiliser des mélanges avec le quintozène pour le traitement du sol au stade de développement des plantules, par exemple dans le cas des plantes d'ornement.

Les composés peuvent être utilisés en mélange ou en succession avec des insecticides tels que bendiocarb (2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ylméthylcarbamate), aldicarb (O-méthylcarbamoyloxime de 30 2-méthyl-2-(méthylthio)propionaldéhyde), carbofuran (méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthyl-7-benzofuranyle), terbufos (phosphorodithioate de S-tertiobutylthiométhyle et O,O-diéthyle), phorate (phosphorodithioate de O,O-diéthyle et S-éthylthiométhyle), 35 disulfoton (phosphorodithioate de O,O-diéthyle et S-2-éthylthio-éthyle), dimethoate (phosphorodithioate de O,O-diméthyle et

S-méthylcarbamoylméthyle), O-méthylcarbamoyloxime de 3,3-diméthyl-1-méthylthio-2-butancne, acephate (acétylphosphoramidothioate de O,S-diméthyle) ou méthomyle (1-[méthylthio]éthylidèneamino-méthylcarbamate).

5 Habituellement, le composé de l'invention et le second pesticide sont utilisés dans un rapport compris entre 1:5 et 5:1, par exemple 3 parties de 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)éthane ou de 1,1,1-trichloro-2-formamido-2-(N-méthylacétamido)éthane pour 1 partie du second pesticide, par  
10 exemple le quintozene.

Les compositions de l'invention peuvent être obtenues par mélange des ingrédients.

Les composés de l'invention peuvent être appliqués à un lieu qui est déjà infesté, ou bien pour inhiber ou prévenir une infestation. On peut les appliquer à des plantes, au sol (ce terme désigne également le compost), à un terrain inculte, à des étendues aquatiques, aux animaux, à des bâtiments ou à du mobilier ou encore à des matières inanimées telles que papier, cuir, textiles ou bois. On peut les utiliser pour protéger des  
20 produits emmagasinés.

Les composés de l'invention ont une activité fongicide surprenante. Ils sont particulièrement intéressants à utiliser pour combattre des maladies fongiques des plantes. On peut les appliquer de préférence à un lieu où une plante se développe ou doit se développer. Leur application peut être faite avant ou après la levée de la plante, ou bien on peut les appliquer au moment où les graines sont semées, ou les incorporer à l'eau utilisée pour planter par exemple le tabac. On peut les utiliser en culture hydroponique ou dans la technique impliquant une pellicule nutritive. On peut les incorporer à un liquide dans lequel des graines sont soumises à une pré-germination, avant les semis en milieu liquide. Il est particulièrement avantageux de les utiliser contre les maladies du type de la fonte des semis, et ils sont donc particulièrement utiles dans les premiers stades de développement  
30 d'une plante. Ces composés déploient leur activité fongicide dans une large gamme de pH. Par exemple, le 1,1,1-trichloro-2-benzamido-  
35

2-(2-chloracétamido)éthane agit contre Pythium ultimum à un pH de 4 à 8, c'est-à-dire la gamme dans laquelle le champignon vit naturellement. On a remarqué une activité systémique chez les plantes, par exemple dans le cas du 1,1,1-trichloro-2-benzamido-5 2-(chloracétamido)éthane ou de ses sels. Les composés de l'invention sont utilisés de préférence contre des maladies fongiques des plantes cultivées ; il peut s'agir de plantes cultivées en agriculture ou en horticulture. Les plantes cultivées peuvent être des plantes vivrières, par exemple des légumes tels que 10 des dicotylédones, par exemple pois, haricots et soja, des pommes de terre, la laitue, des cucurbitacées telles que concombres, courges et melons, les tomates, les choux, les fraisiers, la betterave sucrière, ou des céréales telles que le blé, l'orge, l'avoine, le maïs ou le riz. Les plantes cultivées peuvent aussi 15 être des plantes non vivrières telles que le cotonnier, le tabac ou des plantes d'ornement, par exemple des bulbes tels que tulipes, narcisses, jonquilles, iris, crocus et amaryllis, des plantes de massifs, par exemple asters, mufliers et giroflées, des plantes en pots et des arbustes et arbres en caisses, par 20 exemple des bruyères, des cyprès, des chamaecyparis ainsi que d'autres conifères. Les composés peuvent être appliqués sur des plantes transplantées.

Les composés de l'invention peuvent être utilisés comme fongicides, par exemple comme fongicides pour les plantes, 25 par des procédés classiques. On peut les utiliser par exemple à un taux de 0,3 à 10 kg par hectare, en les appliquant par exemple en un lieu où des plantes se développent. On peut appliquer les composés en solution ou en suspension au sol (ce terme désignant également un compost) dans lequel les plantes se développent 30 ou doivent se développer, notamment lorsque les plantes sont au stade de formation des plantules, par exemple dans le cas des plantes d'ornement; les composés peuvent être appliqués sous cette forme, par exemple à une concentration de 0,01 à 0,5 ou de 0,05 à 0,5 % dans la solution ou la suspension, sur la base de 35 l'application de 5 litres de solution ou de suspension par m<sup>2</sup>. Les composés peuvent être incorporés au milieu où se développent

les plantes, notamment un milieu de culture à base de tourbe, par exemple à un taux de 10 à 1000 g, de préférence de 50 à 500 g, par exemple 50 à 100 g de composé par m<sup>3</sup>. Dans une forme avantageuse de réalisation, les composés sont utilisés pour la désinfection des semences, le terme "semences" étant utilisé au sens large et désignant également des tubercules et des bulbes. A cette fin, les composés peuvent être appliqués à un taux par exemple de 0,1 à 1 g par kg de semences, et de préférence utilisés en mélange avec un support pour faciliter leur contact avec les semences ; 10 le support peut être une matière liquide, par exemple un hydrocarbure, ou une matière solide, par exemple une argile ou de la terre à foulon.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, dans lesquels les températures sont exprimées en degrés centigrades.

15 Exemple 1

On ajoute goutte à goutte 4,7 g de chlorure de benzoyle dans 5 ml d'acétone à une solution de 8 g de 1,1,1-trichloro-2-amino-2-(chloracétamido)éthane dans 50 ml d'acétone contenant 3,4 g de triéthylamine. La température monte à 50°. On agite le mélange pendant 2 heures. On sépare le sel par filtration et on verse le filtrat dans l'eau. La substance solide formée est recueillie, lavée à l'eau puis séchée (10 g). Par recristallisation dans le nitrométhane, on obtient 8,7 g de 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)éthane fondant à 211-213°.

25 Analyse :

	C %	H %	N %
Calculé pour C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	38,4	2,93	8,14
Trouvé	38,05	2,74	8,08

Exemple 2

30 On ajoute goutte à goutte 79 g de chlorure de chloracétyle dans 100 ml d'acétone à une solution de 170 g de 1,1,1-trichloro-2-amino-2-(benzamido)éthane dans 500 ml d'acétone contenant 64,2 g de triéthylamine. On agite le mélange pendant 2 heures. On verse le mélange réactionnel dans 750 ml d'eau. On recueille la matière solide, on la lave à l'eau et on la sèche (195 g). Par recristallisation dans le nitrométhane (ou le

dioxanne), on obtient le 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)éthane pur (156 g, point de fusion 210-213°).

Analyse :

		C %	H %	N %
5	Calculé pour C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	38,4	2,93	8,14
	Trouvé	37,99	3,00	7,99

Exemple 3

On ajoute goutte à goutte 3,3 g de chlorure de 2-furoyle dans 5 ml d'acétone à une solution de 6 g de 1,1,1-trichloro-2-amino-2-(chloracétamido)éthane dans 50 ml d'acétone contenant 2,6 g de triéthylamine. On agite le mélange pendant 2 heures et on sépare par filtration le chlorhydrate de triéthylamine formé. On évapore le filtrat et il reste une huile. On lave cette huile avec de l'éther et finalement, on la triture à l'eau pour obtenir 3,35 g d'une substance solide de couleur brune. Par recristallisation dans un mélange de toluène et d'éther de pétrole, on obtient le 1,1,1-trichloro-2-(chloracétamido)-2-(2-furamido)-éthane pur (2,6 g, point de fusion 150-152°).

Analyse :

		C %	H %	N %
20	Calculé pour C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,36	2,41	8,39
	Trouvé	31,99	2,40	8,41

Exemples 4-13

En suivant le mode opératoire des exemples 1 à 3, on prépare de la même façon les composés indiqués ci-après:

$\text{R}^1-\text{CO}-\text{R}^2-\overset{\text{CCl}_3}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}(\text{O})-\text{CH}-\text{NH}-\text{COR}^4$  (VI)

Chlorure utilisé	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^4$	P.F.	Trouvé, %			Calculé, %		
					C	H	N	C	H	N
$\text{CH}_3\text{COCl}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H	126-8°	28,81	3,69	11,09	29,11	3,66	11,52
$\text{CCl}_3\text{COCl}$	$\text{CF}_3$	H	$\text{CCl}_3$	150-2°	17,57	0,50	6,76	17,80	0,75	6,92
				171-5°	30,23	1,86	6,23	30,55	1,40	6,43
				207-9°	30,64	1,58	6,68	30,55	1,40	6,46
				224-6°	32,23	1,34	10,65	32,34	1,75	10,29

Chlorure utilisé	$R^1$	$R^2$	$R^4$	P.F.	Trouvé, %			Calculé, %		
					C	H	N	C	H	N
<chem>CCl3</chem>	<chem>CCl3</chem>	<chem>CCl3</chem>	<chem>CCl3</chem>	168-80	30,21	1,69	5,58	29,97	1,47	5,83
<chem>BrC(Cl)=O</chem>	<chem>CH2Cl</chem>	<chem>CH2Cl</chem>	<chem>CH2Cl</chem>	250-20	30,84	2,10	6,75	31,24	2,15	6,75
<chem>CCl3C(=O)C(Me)3</chem>	<chem>CCl3</chem>	<chem>CCl3</chem>	<chem>CCl3</chem>	145-520	43,26	4,06	6,67	42,95	3,34	6,65

Chlorure utilisé	$R^1$	$R^2$	$R^4$	P.F.	Trouvé, %			Calculé, %		
					C	H	N	C	H	N
				168-70°	54,52	2,20	7,85	34,91	2,40	7,10
	ClCH <sub>2</sub>	H								
	ClCH <sub>2</sub>	H		170-31°	55,93	3,54	7,85	40,25	3,38	7,85

Exemple 14

On chauffe au bain-marie pendant 1,5 heure un mélange de 6,85 g de 1,1,1-trichloro-2-méthylamino-2-formamidoéthane et de 17 ml d'anhydride acétique. On concentre le mélange réactionnel pour obtenir un résidu huileux que l'on triture avec de l'eau. On recueille la matière solide formée, on la lave à l'eau et on la sèche (3,6 g). Par recristallisation dans du benzène, on obtient 3,2 g de 1,1,1-trichloro-2-formamido-2-(N-méthyl-acétamido)éthane pur (point de fusion 126-128°).

10 Analyse :

	C %	H %	N %
Calculé pour C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	29,11	3,66	11,32
Trouvé	28,81	3,69	11,09

Exemple 15

15 On ajoute goutte à goutte à 5° une solution de 2 g d'isocyanate de méthyle dans 10 ml d'acétone à une solution de 6,2 g de 1,1,1-trichloro-2-(trichloracétamido)-2-aminoéthane dans 50 ml d'acétone. On ajoute quelques gouttes de triéthylamine et on agite le mélange à la température ambiante pendant 2 heures.

20 Finalement, on chauffe le mélange au reflux modéré pendant 1 heure et 45 minutes, puis on le maintient à la température ambiante pendant environ 16 heures. On évapore la solution réactionnelle à sec pour obtenir 7,3 g d'une substance solide de couleur pâle. Par recristallisation dans une solution aqueuse d'éthanol, on obtient 4,5 g de cristaux de 1,1,1-trichloro-2-trichloracétamido-2-(3-méthyluréido)éthane fondant à 209-210°.

Analyse :

	C %	H %	N %
Calculé pour C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	19,69	1,93	11,49
Trouvé	19,42	1,72	11,27

Exemples 16 et 17

En suivant le mode opératoire de l'exemple 15, on prépare les composés indiqués ci-après, en utilisant le composé aminé et l'isocyanate correspondants.

- 35 1,1,1-trichloro-2-formamido-2-(3-méthyluréido)éthane (P.F. = 215-216°).

Analyse :

	C %	H %	N %
Calculé pour C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	24,16	3,24	16,91
Trouvé	23,69	3,59	16,48
5 1,1,1-trichloro-2-trifluoracétamido-2-[3-(3,4-dichlorophényl)-uréido]-éthane (P.F. = 276-278°)			

Analyse :

	C %	H %	N %
Calculé pour C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	29,52	1,58	9,39
10 Trouvé	29,34	1,76	9,13

Exemple 18

On ajoute goutte à goutte 5,2 g de benzonitrile à une solution de 12,05 g de 1,1,1-trichloro-2-hydroxy-2-(chloracétamido)-éthane dans 50 ml d'acide sulfurique concentré. Pendant 15 l'addition, on maintient la température à 0°. On agite le mélange à la température ambiante pendant 4 heures puis on le laisse reposer pendant environ 16 heures. On verse le mélange réactionnel sur de la glace. On recueille le précipité solide, on le lave à l'eau et on le sèche (19,6 g). Par recristallisation dans le nitrométhane, on obtient 14,6 g de 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)éthane pur fondant à 210-212°.

Analyse :

	C %	H %	N %
Calculé pour C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	38,4	2,93	8,14
25 Trouvé	38,24	2,7	8,16

Exemple 19

On ajoute goutte à goutte 4,1 g de chloracétonitrile à une solution de 13,4 g de 1,1,1-trichloro-2-hydroxy-2-benzamido-éthane dans 50 ml d'acide sulfurique concentré. On maintient la température à 0° pendant l'addition. On agite le mélange à la température ambiante pendant 4 heures puis on le laisse reposer pendant environ 16 heures. On verse le mélange réactionnel sur de la glace. On recueille le précipité solide, on le lave à l'eau et on le sèche (14,65 g). Par recristallisation dans le nitrométhane, on obtient 12,7 g de 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)-éthane pur (P.F. = 210-212°) dont le spectre

infrarouge est identique à celui du produit de l'exemple précédent.

Exemple 20

On prépare une poudre mouillable à 50 % en mélangeant et en broyant sous l'effet de l'énergie d'un fluide (réduction en particules microscopiques) les ingrédients suivants :

5	1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-	
	(chloracétamido)éthane	50 %
	"Arkopon T" très concentré (à 64 % de sel de sodium d'oléoyl-N-méthyltauride)	7,5 %
10	kaolinite	42,5 %

Exemples 21 à 23

Une culture sur farine de maïs/sable âgée d'une semaine, de l'organisme Pythium ultimum responsable de la fonte des semis, ou une culture âgée de 2 semaines sur un mélange 15 maïs/sable de l'organisme Rhizoctonia solani responsable également de la fonte des semis, est mélangée intimement à la main avec un compost stérile "John Innes" N° 1 pour culture en pot, dans la proportion de 3 kg de culture de Pythium pour 12 l de sol ou de 1,5 kg de culture de Rhizoctonia pour 14 l de sol. Le sol infecté est laissé de côté pendant environ 18 heures avant l'usage..

Le composé d'essai indiqué sur le tableau suivant est broyé en présence de l'agent mouillant non ionogène appelé "Tween 20" monolaurate de polyoxyéthylène-sorbitane préparé à partir de 20 moles d'oxyde d'éthylène (1 % du volume final) jusqu'à l'obtention d'une solution ou une fine suspension qui est ensuite diluée avec de l'eau distillée de manière à obtenir un volume de 160 ml de solution contenant 1500, 500, 150 ou 50 parties par million du composé d'essai. On ajoute des portions aliquotes de 15 ml de cette solution à des portions de 75 g du sol infecté 30 renfermé dans de petites boîtes en matière plastique de 60 mm de diamètre et 55 mm de hauteur.

On place 15 graines de chou de la variété "Flower of Spring" dans une dépression circulaire creusée dans le sol infecté traité, on les recouvre et on protège le tout d'un bouchon en matière plastique. On maintient ensuite les boîtes dans une pièce à température constante ( $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ). On effectue quatre

répliques par traitement de même que l'on prépare des témoins sans organisme pathogène et sans composé d'essai et des témoins avec l'organisme pathogène mais sans composé d'essai.

Au bout de 6 jours, on retire les boîtes de la chambre  
5 à température stabilisée et on évalue le degré M de développement du champignon à la surface du sol (exprimé par le pourcentage de l'inhibition mycélienne en considérant que l'inhibition du mycélium dans l'expérience effectuée en utilisant l'organisme pathogène mais sans utiliser de composé d'essai est égale à 0 %) et  
10 et le pourcentage G de levée des plantules (exprimé par le pourcentage de germination en considérant que la germination dans l'expérience effectuée sans organisme pathogène et sans composé d'essai est égale à 100 %).

Les résultats obtenus sont les suivants :

Exem- ple	Composé	Dose appli- quée, parties par mil- lion de parties de sol	P. ultimum		R. solani	
			M, %	G, %	M, %	G, %
5						
10	21      1,1,1-trichloro-2- benzamido-2-(chlor- acétamido)éthane	300	73	94	-	-
		100	11	82	-	-
		30	0	100	-	-
		10	0	85	-	-
15	22      1,1,1-trichloro-2- (furane-2-carboxamido)- 2-(chloracétamido)- éthane	100	0	91	-	-
		30	35	70	-	-
20		10	0	100	-	-
	23      1,1,1-trichloro-2- formamido-2-(N-méthyl- acétamido)éthane	100	20	86	0	97
		30	0	33	0	47

25      Aucune altération des plantes germées n'est observée dans ces exemples.

Dans un essai témoin dans lequel le sol a été inoculé avec l'organisme pathogène mais non traité avec le composé d'essai, aucune germination n'a eu lieu.

30      Ces résultats démontrent que les composés assurent une bonne protection contre l'organisme responsable de la fonte des semis, bien qu'il n'y ait pas d'inhibition appréciable de la croissance mycélienne.

#### Exemple 24

35      On produit des cultures de Pythium ultimum dans un milieu formé d'un mélange de farine de maïs et de sable en une période de 10 jours et on les incorpore à un compost "Levington" de culture en pot en proportion de 1:3. Ce sol inoculé est placé dans deux pots de diamètre égal à 57 mm. On sème 15 graines de

chou (de la variété "Primo Golden Acre") dans chaque pot et on applique ensuite par pulvérisation le 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)-éthane sous la forme d'une suspension dans l'eau, de formulation identique à l'exemple 20, de manière qu'il y ait la concentration dans le sol indiquée sur le tableau suivant, 15 ml de la suspension étant appliqués à chaque pot. Chaque traitement est reproduit quatre fois et à des fins de comparaison, on effectue un essai témoin en utilisant la terre inoculée mais sans traitement avec l'agent chimique.

Le pourcentage de germination, si l'on considère qu'un essai témoin effectué sans utiliser d'organisme pathogène et sans traitement avec l'agent chimique donne une germination de 100 %, est le suivant :

	Parties par million de parties de terre	Pourcentage de germination
15	100	80
	75	82
	50	85
	40	78
	30	48
	20	68
Témoin inoculé		2

#### Exemple 25

Or prépare des cultures de Pythium dans un mélange de farine de maïs et de sable, pendant une période de 10 jours, avant de les incorporer dans du compost "Levington" de culture en pots, en proportion de 1:400. Le sol inoculé est placé dans une moitié d'un plateau à semis et 24 heures après l'inoculation, 100 graines de pois (de la variété "Onward") sont semés dans le sol. Le 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)éthane est ensuite appliqué par pulvérisation sous la forme d'une suspension dans l'eau, de même formulation que dans l'exemple 20, de manière qu'il y ait une concentration dans le sol de 50 ou 100 parties par million, le volume appliqué de suspension étant égal à 150 ml. Chaque traitement est reproduit 4 fois et à des fins de comparaison, on effectue un essai témoin en utilisant le

sol inoculé mais sans effectuer de traitement avec l'agent chimique.

Le pourcentage de germination, considérant qu'un essai témoin effectué sans utiliser l'organisme pathogène et sans effectuer de traitement chimique donne une germination de 100 %, est le suivant :

	Parties par million de parties de sol	Germination, %
10-	50	120
	100	110
	Témoin inoculé	46

#### Exemples 25 à 30

Des solutions ou suspensions aqueuses acétoniques contenant 500 ou 125 parties par million en poids/volume du composé indiqué sur le tableau suivant et 125 parties par million d'agent mouillant "Lissapol NX" (produit de condensation de nonylphénol avec l'oxyde d'éthylène) sont appliquées jusqu'à ce que des gouttes se détachent aux feuilles de jeunes plants de pomme de terre comportant 7 feuilles entièrement épanouies. Les plants traités, de même que les témoins traités avec l'agent mouillant seulement, sont inoculés 24 heures après l'application de l'agent chimique avec une suspension aqueuse de sporanges de l'organisme pathogène *Phytophthora infestans*, responsable de la maladie des taches brunes de la pomme de terre. Les plants sont ensuite maintenus dans une atmosphère saturée d'eau pendant 24 heures puis transférés dans un local en atmosphère réglée (18°C et humidité relative de 80 à 90 %) jusqu'au moment où la maladie est évaluée, c'est-à-dire 5 jours plus tard. Le pourcentage d'inhibition de la maladie, comparativement à une valeur de moins de 30 5 % sur les témoins, est le suivant :

	Exemple	Composé	Pourcentage d'inhibition par rapport au témoin, 500 ppm	125 ppm
5	25	1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)éthane	94	70
	26	1,1,1-trichloro-2-trifluor-acétamido-2-(trichloracétamido)éthane	98	70
10	27	1,1,1-trichloro-2-chloracétamido-2-(o-méthylbenzamido)-éthane	85	80
	28	1,1,1-trichloro-2-chloracétamido-2-(m-chlorobenzamido)-éthane	84	70
15	29	1,1,1-trichloro-2-trifluor-acétamido-2-(p-tertiobutylbenzamido)éthane	84	75
	30	1,1,1-trichloro-2-formamido-2-(p-bromobenzamido)éthane	84	-

20 Exemple 31

On établit des cultures de Pythium ultimum dans un mélange de farine de maïs et de sable une semaine avant d'inoculer un compost avec le champignon par malaxage des cultures avec ledit compost dans une bétonnière de faible capacité pendant 10 minutes, une partie de culture (environ 300 ml) étant mélangée avec 40 parties de compost (quantité à peu près suffisante pour 80 pots de 64 mm de diamètre). Le compost inoculé est ensuite introduit dans des pots de 64 mm de diamètre et chacun de ces pots est arrosé avec 16 ml d'une suspension de 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)-éthane préparée en mélangeant avec de l'eau la poudre mouillable à 50 % de l'exemple 20. La solution contient les parties en million (ppm) de composé indiquées sur les tableaux qui suivent. On sème à raison de 40 par pot des graines d'aster (mélange de la variété "Giant Princess"), des graines de muflier (hybrides nains "carioca" variés) et des graines de giroflées (100 % de fleurs doubles, type nain, 10 semaines, variées). Les pots sont arrosés par le fond et conservés dans une pièce froide en atmosphère réglée (10°C, alternance lumière/obscurité, 24 heures). Tant que les graines n'ont pas germé, toute la lumière est captée par l'interposition de polyéthylène noir et

de papier journal. La germination est évaluée au bout de 3 à 4 semaines. On évalue également la vigueur des plantes. Les résultats sont reproduits sur les tableaux suivants :

Pourcentage de germination

	Traitement	Pourcentage de germination dans le compost inoculé		
		Aster	Muflier	Giroflée
	200 ppm	52	71	79
	100 ppm	61	70	81
10	50 ppm	65	63	82
	Témoin	42	58	60

Vigueur des plantes

	Traitement	Vigueur des plantes, % par rapport au témoin non inoculé		
		Aster	Muflier	Giroflée
15	200 ppm	96	80	106
	100 ppm	135	102	96
	50 ppm	106	84	95
	Témoin inoculé	92	62	74

20 Exemple 32

Dans un essai en pot, l'organisme Phytophthora cinnamomi (flétrissement bactérien du Chamaecyparis lawsoniana, variété ellwoodii) est correctement inhibé par le 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)éthane.

25 Exemple 33

On fait incuber à 22°C pendant 7 jours des cultures mixtes dans un mélange de farine de maïs et de sable de Pythium debaryanum et de Pythium ultimum. On mélange ensuite les cultures obtenues avec un compost non stérilisé de "John Innes" dans la proportion de 1 partie d'inoculum pour 30 parties de compost en volume, et on laisse reposer le mélange pendant 72 heures. On applique à ce sol contenu dans des pots du 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)éthane en quantité de 110 ml par pot (équivalant à 5 l/m<sup>2</sup>) sous la forme d'une suspension dans l'eau de la poudre mouillable à 50 % de l'exemple 20. La suspension con-

tient le nombre de parties par million (ppm) du composé et le sol contient donc le nombre de parties par million du composé, qui sont indiqués sur le tableau suivant. Des oignons de tulipe (de la variété "Apeldoorn") sont immédiatement plantés dans le sol et les pots sont exposés à un cycle lumière/obscurité d'une période de 12 heures, à 22°C. Au bout de 29 jours et de 36 jours, on évalue l'attaque des feuilles par le micro-organisme du genre Pythium. Les résultats sont reproduits sur le tableau suivant. On utilise 10 oignons de tulipe par pot et on effectue 5 essais par traitement, la répartition dans les pots étant effectuée de façon statistique.

	Traitement Suspension contenant	Degré d'attaque par Pythium après	
		29 jours	36 jours
15	1500 ppm	82,5 ppm	46
	1000 ppm	55,0 ppm	48
	Témoin inoculé non traité	-	66
			70

#### 20 Exemples 34-37

On a évalué l'activité in vitro du 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)éthane (composé A) et du 1,1,1-trichloro-2-(furane-2-carboxamido)-2-(chloracétamido)éthane (composé B) contre diverses espèces de phycomycètes inféodés au sol, à savoir *Pythium ultimum*, *Phytophthora crystogaea*, *P. cinnamomi* et *P. nicotianae*. Les résultats sont reproduits sur les tableaux suivants :

#### Pourcentage d'inhibition de *Pythium ultimum*

	Exemple	Composé	Concentration du composé, ppm				
			1	3	5	10	30
30	34	A	95	100	100	100	100
	35	B	77	100	98	100	96

Pourcentage d'inhibition, moyenne pour 3 espèces de  
Phytophthora.

	Exemple	Composé	Concentration en composé, ppm				
			1	3	5	10	30
5	36	A	38	55	61	76	87
	37	B	13	40	59	75	94

Exemple 38

On prépare une composition de désinfection des semences contenant les ingrédients suivants :

1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)éthane	50 %
Huile "Risella 17" (de la firme Shell)	2 %
Kaolinite, quantité suffisante pour	100 %
L'huile "Risella" est ajoutée goutte à goutte au mélange du composé actif et de la kaolinite et le mélange est ensuite agité pour produire la composition de désinfection des semences.	

Exemple 39

On prépare des granulés pesticides contenant les ingrédients suivants :

1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)éthane	5 %
"Hyvis 05" (de la firme BP Chemicals)	2,5 %
"Neosyl" (de la firme J. Crosfield)	2 %
Calcaire en grains de diamètre compris notamment entre 0,3 et 0,85mm,	
quantité suffisante pour	100 %
On ajoute le produit "Hyvis" aux grains de calcaire et on mélange. Le composé actif est broyé au marteau et ajouté au mélangeur, et le malaxage est effectué jusqu'à ce que ce composé enrobe les granules de support. Le produit "Neosyl" est ensuite ajouté et le mélange est malaxé jusqu'à ce que les granules résultants s'écoulent librement lorsqu'on les applique à l'aide d'un distributeur de granules pesticides.	

Exemple 40

On prépare une composition de désinfection des semences contenant les ingrédients suivants :

5

Poudre mouillable (de l'exemple 20) 96 %

Huile "Risella" 4 %

L'huile "Risella" est ajoutée goutte à goutte à la poudre mouillable et le mélange est malaxé jusqu'à consistance homogène pour former la composition de désinfection des semences.

REVENDICATIONS

1. Procédé de lutte fongicide en un lieu infesté par un champignon ou susceptible de l'être, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer à ce lieu une quantité propre à la lutte contre le champignon, d'un composé qui est un dérivé de chloral de formule :



(ou d'un sel de ce composé), formule dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène ; un radical alkyle ayant jusqu'à 9 atomes de carbone, portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre un halogène et un radical nitro, hydroxy et cyano ; un groupe alcényle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno ; un groupe alcynyle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub> ; un groupe aryle portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des halogènes et des radicaux nitro, alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un radical hétérocyclique portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et nitro ; ou un groupe amino portant éventuellement un ou deux substituants choisis entre des radicaux alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; et R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle ayant jusqu'à 9 atomes de carbone, portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro, hydroxy et cyano ; un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub> ; un groupe alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un groupe alcynyle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; ou un groupe aryle portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno,

nitro, alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes.

2. Un composé suivant la revendication 1, à l'exclusion des composés dans lesquels R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représentent chacun un atome d'hydrogène tandis que R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> (a) représentent chacun un groupe CH<sub>2</sub>F- ou (b) sont différents et l'un des symboles R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant jusqu'à 9 atomes de carbone portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre un halogène et un radical nitro ; un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub> ; ou un groupe aryle portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre un halogène et un radical nitro, et l'autre de ces deux symboles représente un radical alkyle ayant jusqu'à 9 atomes de carbone, portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno et nitro ; un groupe alcényle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, éventuellement susbtitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub> ; ou un groupe aryle portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre les radicaux halogéno et nitro.

20 3. Un composé suivant la revendication 1, dans lequel l'un ou chacun des symboles R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représente un groupe alkyle ayant jusqu'à 9 atomes de carbone, portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro, hydroxy et cyano ; un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub> ; un groupe alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un groupe alcynyle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; ou un groupe aryle portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro, alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes.

4. Un composé suivant la revendication 1 dans lequel l'un ou chacun des symboles R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> représente un groupe alcynyle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; un radical hétérocyclique portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre

des radicaux halogéno, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et nitro ; ou un groupe amino portant éventuellement un ou deux substituants choisis entre des radicaux alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux 5 halogéno, nitro et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes.

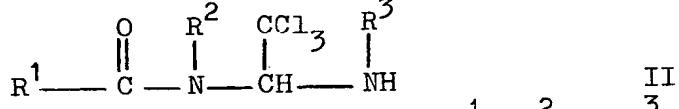
5. Un composé suivant la revendication 1 dans lequel l'un des symboles R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> représente un groupe CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> ou CH<sub>3</sub>NH<sup>-</sup> et l'autre représente un atome d'hydrogène, un radical trichlorométhyle, un radical hétérocyclique ou un radical 10 phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro, alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes.

15. Composé suivant la revendication 5, caractérisé par le fait que l'un des symboles R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> représente un groupe CF<sub>3</sub><sup>-</sup> ou CH<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup> et l'autre représente un groupe trichlorométhyle ou phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants 20 choisis entre des radicaux halogéno, nitro, alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes.

7. Composé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'un ou chacun des symboles R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> représente un radical trifluorométhyle.

25. Le 1,1,1-trichloro-2-benzamido-2-(chloracétamido)-éthane ou le 1,1,1-trichloro-2-(furane-2-carboxamido)-2-(chloracétamido)-éthane ou un sel de l'un ou l'autre de ces deux composés suivant la revendication 1.

9. Procédé de préparation d'un composé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il consiste à acyler une amine de formule :



ou un sel de cette amine (formule dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ont 35 les définitions données dans la revendication 1) avec un chlorure ou un anhydride d'acide de formule R<sup>4</sup>COCl ou (R<sup>4</sup>CO)<sub>2</sub>O, où R<sup>4</sup> a la

définition donnée dans la revendication 1.

10. Procédé de préparation d'un composé suivant la revendication 1 dans la formule duquel R<sup>4</sup> représente un groupe NHR<sup>5</sup> où R<sup>5</sup> est un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis entre des radicaux halogéno, nitro et alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes), procédé caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir une amine de formule II ou un sel de cette amine, comme défini dans la revendication 9, avec 10 un isocyanate de formule R<sup>5</sup>NCO dans laquelle R<sup>5</sup> a la définition donnée ci-dessus.

11. Procédé de préparation d'un composé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir un amide de formule R<sup>4</sup>CONHR<sup>3</sup> ou un sel de cet amide (formule 15 dans laquelle R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> ont les définitions données dans la revendication 1) avec un dérivé amido de formule :



20

ou



(dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ont les définitions données dans la revendication 1 et R<sup>6</sup> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>).

25

12. Procédé de préparation d'un composé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir un dérivé amido de formule III suivant la revendication 11 avec un nitrile de formule R<sup>4</sup>CN dans laquelle R<sup>4</sup> a la définition donnée dans la revendication 1.

30

13. Procédé de préparation d'un composé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 7, dans lequel R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup> sont identiques mais représentent autre chose qu'un atome d'hydrogène, procédé caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir le chloral avec un nitrile de formule R<sup>4</sup>CN dans laquelle R<sup>4</sup> a la définition donnée dans la revendication 1.

nition donnée dans la revendication 1.

14. Une composition fongicide contenant comme ingrédient actif un composé suivant la revendication 1.